

1282-02
Abstracts
2nd.
See 405

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑫① Numéro de dépôt: 84420008.9

⑫② Date de dépôt: 25.01.84

⑫⑤ Int. Cl.³: **C 07 F 9/48**

C 07 F 9/142, C 07 C 149/46
C 07 C 161/00, A 01 N 57/18
A 01 N 57/10, A 01 N 31/00
A 01 N 41/00

⑫③④ Priorité: 01.02.83 FR 8301727
13.10.83 FR 8316499

⑫④③ Date de publication de la demande:
08.08.84 Bulletin 84/32

⑫④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑫⑦① Demandeur: RHONE-POULENC AGROCHIMIE
14-20, rue Pierre Baizet
F-69009 Lyon(FR)

⑫⑦② Inventeur: Lacroix, Guy
332F Balmont-La Duchère
F-69009 Lyon(FR)

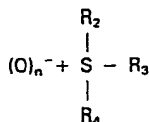
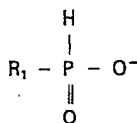
⑫⑦③ Inventeur: Anding, Claude
Domaine de la Source No. 2
F-69630 Chaponost(FR)

⑫⑦④ Inventeur: Viricel, Andrée
39, Rue Clément Michut
F-69100 Villeurbanne(FR)

⑫⑦⑤ Mandataire: Chrétien, François et al,
RHONE-POULENC AGROCHIMIE BP 9163
F-69263 Lyon Cedex 1(FR)

⑫④⑤ Sels de dérivés organophosphorés fongicides.

⑫⑤⑦ Sels de dérivés organophosphorés
Composés de formule :



avec :

$\text{R}_1 = \text{H}, \text{OH}$, alcoyle ($\text{C}_1\text{-C}_4$) éventuellement substitué par halogène, OH ou NHOH, ou phényle éventuellement substitué, alcoyle ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

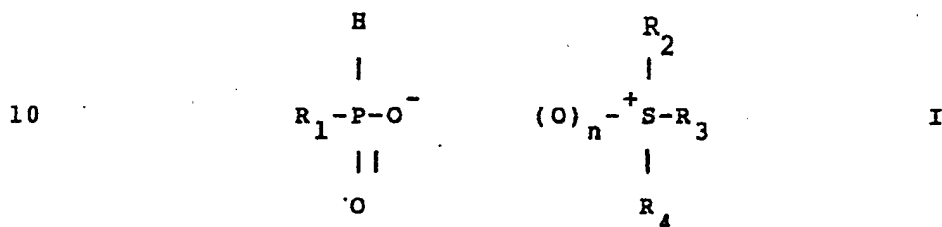
R_2 et R_3 alcoyle ($\text{C}_1\text{-C}_5$), phényle éventuellement substitué, ou ensemble $-(\text{CH}_2)_m-$ avec $m = 4$ ou 5 ;

$\text{R}_4 =$ alcoyle ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alcényle ($\text{C}_2\text{-C}_{18}$), benzyle ou phényle éventuellement substitué;
 $n = 0$ ou 1 .

Utilisable comme fongicides en agriculture.

La présente invention concerne de nouveaux sels de dérivés organophosphorés, la préparation de ces composés ainsi que les compositions fongicides les contenant et leur mode d'application pour la protection des plantes.

5 Les nouveaux composés selon l'invention répondent à la formule générale :



dans laquelle :

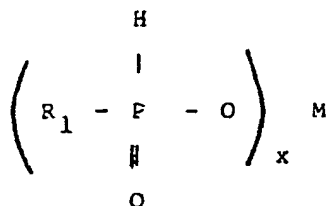
- 15 - R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical alcoyle inférieur contenant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe hydroxyle ou hydroxylamino, ou phényle éventuellement substitué, un radical OR_5 dans
- 20 lequel R_5 représente un alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R_2 et R_3 , identiques ou différents, peuvent représenter un radical alcoyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, ou un phényle éventuellement substitué, R_2 et
- 25 R_3 pouvant en outre former un radical $-(\text{CH}_2)_m-$, m étant un nombre entier égal à 4 ou 5.
- R_4 représente un radical alcoyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué, un radical alcényle contenant de 2 à 18 atomes de carbone, le radical benzyle ou phényle éventuellement substitué,
- 30 - n est un nombre entier égal à zéro ou 1.

Les composés préférés en raison de leurs propriétés fongicides sont ceux dans la formule desquelles R_1 est un

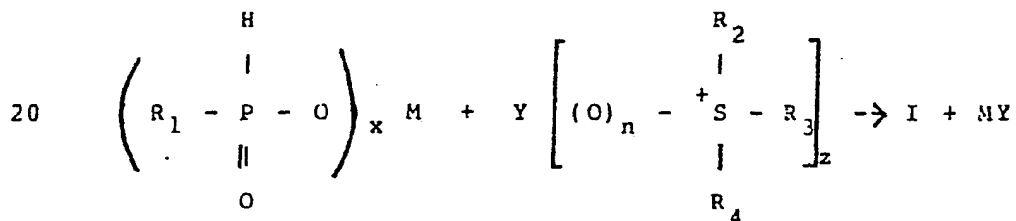
35 atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou alcoyle de 1 à 4

atomes de carbone ou alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,
 R_2 et R_3 sont chacun un radical alcoyle de 1 à 4 atomes
 de carbone notamment méthyle et éthyle, et R_4 est le
 radical méthyle ou un alcoyle linéaire de 12 à 16 atomes de
 carbone.

Les composés de formule générale I peuvent être
 préparées selon un procédé qui consiste à faire réagir, en
 milieu aqueux un composé de formule :



avec un sel de sulfonium ou de sulfoxonium selon le schéma :



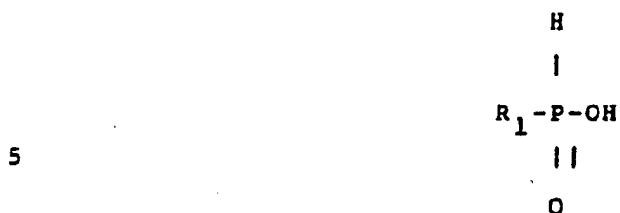
dans lequel :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 et n ont la même signification
 que dans la formule I, M est :

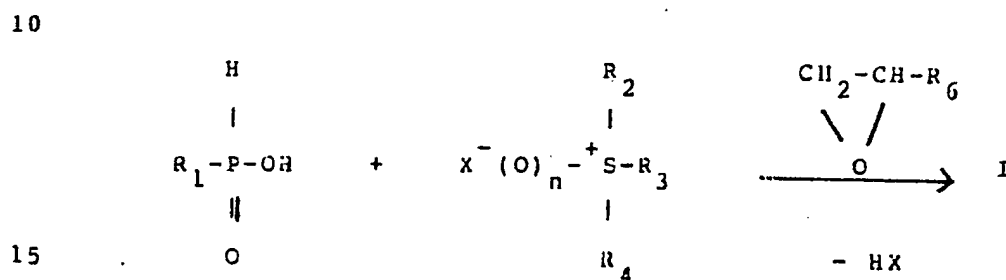
- soit un atome d'hydrogène, auquel cas Y est un
 atome d'halogène et x et z sont égaux à 1,
- soit un atome de métal alcalino-terreux, auquel
 cas Y est l'anion sulfate et x et z sont égaux à 2.

Ce procédé peut être effectué selon deux variantes :

Une première variante consiste à faire réagir, en
 milieu aqueux, un acide de formule :



avec un halogénure de sulfonium ou de sulfoxonium selon le schéma :

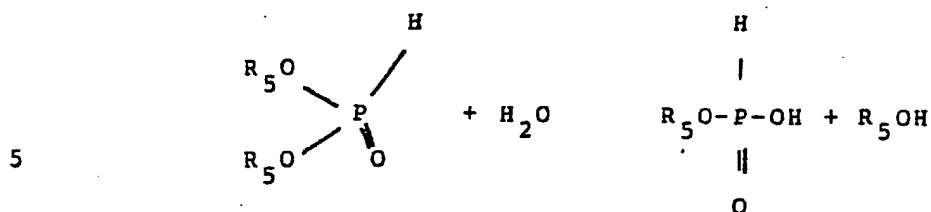


dans lequel :

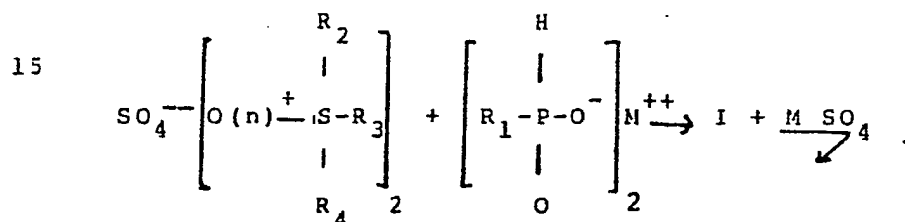
- 20
- $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ et n ont les mêmes significations que dans la formule I,
 - R_6 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
 - et X est un atome d'halogène, chlore, brome, iode ou fluor,
- 25
- en présence d'un accepteur d'hydracide tel que par exemple un oxyde d'alcoylène comme l'oxyde d'éthylène ou de propylène.

30

Dans le cas des phosphites monosubstitués, (c'est à dire lorsque $\text{R}_1 = \text{OR}_5$), l'ester d'acide phosphoreux est préparé in situ par hydrolyse du dialcoyl phosphite correspondant selon la réaction :



Une seconde variante consiste à faire réagir un sulfate de sulfonium ou de sulfoxonium et un phosphite substitué d'un métal M donnant un sulfate insoluble, notamment un métal alcalino-terreux tel que calcium ou baryum, selon le schéma :



20 dans lequel R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et n ont les significations précédentes. Le sulfate insoluble précipite : il est filtré ; le filtrat est concentré et purifié le cas échéant.

Les exemples suivants illustrent la préparation des composés selon l'invention ainsi que leurs propriétés fongicides. La structure des composés a été confirmée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ; les spectres RMN ont été obtenus avec un spectromètre à 60 Méga Herz.

25 Dans les exemples illustrant les propriétés biologiques, on considère qu'un produit exerce une protection totale vis-à-vis d'une maladie fongique lorsque la protection est d'au moins 95 % ; la protection est considérée comme bonne lorsqu'elle est d'au moins 80 % (mais inférieure à 95 %).

Exemple 1 : Alcoyl et phénylphosphinates de sulfo-
(xo)nium :

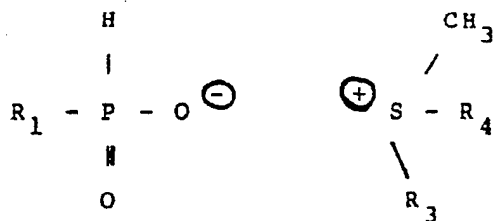
On dissout 3,8 g d'acide monoéthylphosphinique et
5 8,8 g d'iodure de triméthylsulfoxonium dans 80 ml d'eau. On
ajoute 20 ml d'oxyde de propylène. On chauffe ensuite le
milieu pendant 3 heures à 35°C. Le milieu est concentré
sous pression réduite (15-20 mm Hg) : on obtient une huile
incolore qui cristallise à température ambiante. Le produit
10 brut est dissous dans 50 ml d'acétonitrile à 40°C. On
refroidit la solution dans un bain acétone-carboglacé : le
produit précipite. Le précipité est filtré et lavé avec
10 ml d'acétonitrile glacé et avec 10 ml d'éther. Le
produit est séché dans un dessiccateur sous vide.

15 On obtient ainsi 4g d'un solide blanc hygroscopique
fondant à 118°C correspondant à l'éthylphosphinate de
triméthylsulfoxonium (composé n°1).

En opérant selon le même mode opératoire, à partir
de l'acide phénylphosphinique et d'iodure de triméthylsul-
20 foxonium, on obtient le phénylphosphinate de triméthylsul-
foxonium (composé n°II), de point de fusion égal à 124°C.

En procédant selon le même mode opératoire, à
partir de l'acide phosphonique et de l'iodure de sulfonium
appropriés, on obtient les composés suivants :

25



30

Composé		R ₁	R ₃	R ₄	Constantes
n°					Physiques
5	2	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Solide blanc très hygroscopique
	12	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	PF = 135°C
	13	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	PF = 96°C
	14	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	PF = 93°C
	15	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	PF = 90°C
10	16	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	PF = 85°C
	17	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	PF = 93-95°C
	18	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	PF = 80-85°C
	19	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	PF = 95-100°C
	20	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	PF = 92-95°C
15	33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	PF = 65°C
					(vitrification)
	34	H-O-CH	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	PF = 82-85°C
20					
		CH ₃			
	35	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	Solide
					pâteux
					hygroscopique

Exemple 2 : Préparation de l'éthylphosphite de triméthylsulfonium (composé n° 3) :

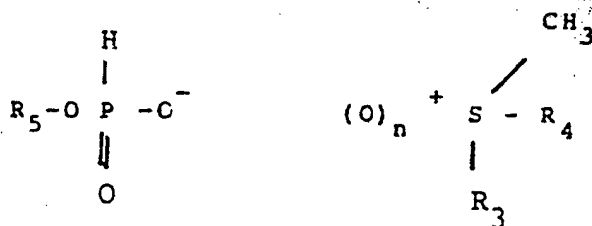
On dissout 5,5 g de diéthylphosphite et 8,2 g d'iodure de triméthylsulfonium dans 80 ml d'eau. On ajoute 20 ml d'oxyde de propylène puis on chauffe pendant 6 heures à 35°C. Après concentration du milieu sous pression réduite, on obtient 7,9 g d'une huile incolore qui cristallise à température ambiante. On dissout le produit brut dans 25 ml d'acétonitrile à température ambiante. On refroidit la solution à l'aide d'un bain acétone-glace. Le produit précipité est filtré, puis séché en dessiccateur sous vide.

On obtient ainsi 4 g d'un solide blanc très hygroscopique fondant à 58°C.

En opérant de la même manière à partir des réactifs appropriés, on a préparé les composés suivants :

5

10



	Composé	R ₅	n	R ₃	R ₄	Constante
	n°					Physique
15	4	H	0	CH ₃	CH ₃	PF : 125°C
	5	H	1	CH ₃	CH ₃	PF : 173°C
	6	CH ₃	0	CH ₃	CH ₃	huile n _D ²⁰ :
						1,488
20	7	CH ₃	1	CH ₃	CH ₃	PF : 41°C
	8	C ₂ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	PF : 78°C
	21	H	0	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	PF : 65°C
	22	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	PF : 80°C
	23	H	0	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	PF : 65°C
	24	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	PF : 80°C
25	25	H	0	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	PF : 76°C
	26	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	PF :
						92-93°C
	27	H	0	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	PF : 80°C
30	28	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	PF : 85°C
	36	C ₂ H ₅	0	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	PF :
						65°C

Exemple 3 : Préparation de l'hypophosphite de triméthylsulfonium (composé n° 9) :

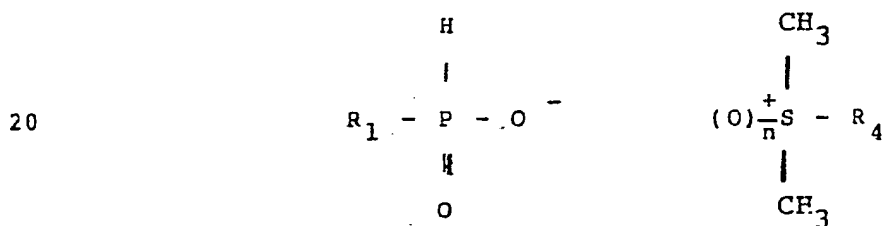
35

A une solution de 5,12 g d'hypophosphite de calcium dans 50 ml d'eau, on ajoute une solution de 7,5 g de sul-

fate de triméthylsulfonium et 20 ml d'eau, en maintenant le milieu sous agitation ; le sulfate de calcium précipite. On maintient l'agitation pendant 0,5 heure à température ambiante. Après quoi on filtre le précipité. On concentre le filtrat, reprend l'huile résiduelle avec 100 ml d'acétonitrile et filtre les insolubles. On concentre la solution organique, triture l'huile résultante dans 200 ml d'éther et on obtient des cristaux que l'on disperse dans le solvant. On filtre et on sèche le précipité au dessiccateur sous vide.

Dans ces conditions, on obtient 6 g d'un solide blanc hygroscopique fondant à 115-118°C.

En opérant de la même manière à partir d'hypophosphite ou d'hydroxy-1-éthyle phosphite de calcium et de sulfate de trialcoyl sulfonium approprié, on obtient les composés suivants :



Composé	R ₁	n	R ₄	Constante Physique
10	H	1	CH ₃	PF : 155°C
29	H	0	C ₁₂ H ₂₅	PF : 50°C
30	H	0	C ₁₆ H ₃₃	PF : 80-85°C
31	CH ₃			
31	HO-C	0	CH ₃	PF : 90°C
	CH ₃			
32	HO-C	1	CH ₃	PF : 130°C

Exemple 4 : Test in vivo sur *Plasmopara viticola*, responsable du mildiou de la vigne, sur plants de vigne (traitement préventif) :

Des plants de vigne (cépage CHARDONNAY), cultivés en pots, sont traités sur les deux faces de leurs feuilles par pulvérisation d'une émulsion aqueuse contenant la matière active à tester ; l'émulsion pulvérisée est constituée de :

- 40 mg de matière active à tester
- 10 - 40 cm³ d'eau
- 0,02 cm³ de Tween 80 (agent tensioactif constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitol).

Cette émulsion, ainsi constituée, permet la pulvérisation d'une émulsion aqueuse contenant 1 g/l de matière active à tester. Pour obtenir des émulsions à pulvériser de concentrations en matière active à tester inférieures à 1 g/l, on dilue à l'eau l'émulsion aqueuse ainsi constituée.

Au bout de 48 heures, la contamination est effectuée par pulvérisation, sur la face inférieure des feuilles, d'une suspension aqueuse de 80.000 unités/cm³ environ de spores du champignon. Ensuite, les pots sont placés pendant 48 heures en cellule d'incubation à 100 % d'humidité relative et à 20°C.

On effectue le contrôle des plants 9 jours après la contamination.

Dans ces conditions, on constate que :

- à la dose de 1 g/l, les composés 3, 25, 31, 34, assurent une protection totale, et les composés 10, 17, 28, une bonne protection.
- 30 - à la dose de 0,33 g/l, les composés 1, 19, 21, 30, assurent une protection totale et les composés 2, 9, 18, 26, 27, une bonne protection.

Exemple 5 : Test in vivo sur "Phytophthora infestans" responsable du mildiou de la tomate :

Des plants de tomates (variété Marmande) cultivés en serre et âgés de 60 à 75 jours sont traités par pulvérisation avec des émulsions aqueuses préparées comme indiqué à l'exemple 3 et contenant diverses concentrations de matière active à tester.

Au bout de 48 heures, les plants traités sont contaminés avec une suspension aqueuse de spores (zoospores) obtenue à partir d'une culture de "Phytophthora Infestans" cultivée pendant 20 jours sur un milieu à base de farine de pois chiches.

Les plants de tomate sont placés pendant 48 heures dans une enceinte à une température de 16 à 18°C et ayant une humidité relative de 100 %. L'humidité relative est ensuite ramenée à 80 %.

On observe les résultats 3 jours après contamination. Les résultats s'apprécient par évaluation de la surface de feuilles envahie par le champignon et s'expriment par le "pourcentage de protection" c'est à dire 100 $(1 - \frac{S}{Stm})$, S étant la surface envahie par le champignon sur le plant considéré et Stm étant la surface envahie par le champignon sur le plant témoin non traité. On indique ci-après les résultats, comme dans les exemples précédents, sous forme de : protection totale, bonne.

Dans ces conditions, on constate que, à la dose de 1 g/l, les composés 4 et 10 assurent une protection totale.

Exemple 6 : Test in vivo sur Erysiphe graminis sur orge (oïdium de l'orge) :

On prépare par broyage fin une émulsion aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active à tester	40 mg
- Tween 80 (agent tensioactif constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthylène du sorbitant	0,4 ml
- Eau	40 ml

Cette émulsion aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée.

De l'orge, en godets, semée dans un mélange de tourbe et de pouzolane, est traitée au stade 10 cm de
5 hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse de concentration indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de 48 heures, on saupoudre les plants d'orge avec des spores d'Erysiphe graminis, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

10 La lecture se fait 10 jours après la contamination.

Dans ces conditions, on constate que, à la dose de 1 g/l, le composé 2 assure une protection totale et les composés 6, 9, 12, une bonne protection.

15 Exemple 7 : Test in vitro sur :

- Pythium de Baryanum, responsable de la fonte des semis,
- Botrytis cinerea, responsable de la pourriture grise.

20 Le composé à tester est ajouté sous forme de solution acétonique (à 1 %) dans un tube à essai contenant un milieu de culture stérile et en surfusion (70°C). Après mélange, le milieu contenant le produit est coulé aseptiquement dans une boîte de Petri (10 cm). On réalise ainsi
25 des séries de boîtes contenant diverses doses de matière active. Après 24 heures les boîtes sont inoculées par dépôt au centre d'un implant de mycelium (diamètre 9 mm) du champignon étudié (Pythium) ou d'une goutte de suspension de conidies (Botrytis).

30 On compare ensuite la vitesse de croissance du champignon sur milieu sans produit (témoin) et sur milieu contenant les doses préalablement décrites ; l'appréciation de la vitesse de croissance des champignons se fait par mesure de diamètre de la colonie.

35 Dans ces conditions, on constate que, à la dose de 0,1 g/l, le composé 4 inhibe complètement la croissance

du Pythium, tandis que les composés 2, 3, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, assurent une bonne inhibition. De plus à la même dose, les composés 3 et 6 assurent une bonne inhibition de Botrytis cinerea.

Exemple 8 : Test in vivo sur Puccinia recondita responsable de la rouille brune des céréales

Des plants de blé (variété TALENT), cultivés en serre, ayant atteint une hauteur de 10 cm environ, sont traités par pulvérisation avec des émulsions aqueuses préparées comme indiqué à l'exemple 3 et contenant diverses concentrations des composés selon l'invention.

Au bout de 48 heures, les plants traités sont contaminés avec une suspension aqueuse de spore de "Puccinia recondita" contenant environ 80 000 spores par ml, préparés à partir de plants déjà contaminés.

Les plants de blé sont placés pendant 48 heures dans une enceinte, à une température de 20°C environ, et ayant une humidité relative de 100 %. L'humidité relative est ensuite ramenée à 60 %. Le contrôle de l'état des plants se fait le 15 ème jour après la contamination et on détermine le pourcentage de protection selon la méthode décrite dans l'exemple 3.

Dans ces conditions, on observe que :

- à la dose de 1 g/l, les composés n° 13, 14, 30, exercent une protection totale, les composés n° 15, 17, 23, 31, 34, une bonne protection,
- à la dose de 0,3 g/l, les composés n° 16, 24, 26, 28, 29 exercent une protection totale,
- à la dose de 0,1 g/l, les composés n° 18, 19, 20, 27 exercent une protection totale.

Test in vitro sur bactéries :

On dépose à chaud 20 ml d'un milieu gelosé dans une série de boîte de Pétri de diamètre 9 mm, puis on laisse refroidir le milieu. Simultanément, on injecte dans chaque

boîte de Pétri, à l'aide d'une pipette doseuse, une solution à 1 % de la matière à tester dans un solvant organique ou aqueux inerte vis à vis de la croissance des bactéries dans les conditions de l'essai.

5 Au bout de 24 heures, on inocule le contenu des boîtes de Pétri avec la bactérie choisie, puis l'essai est mis en observation dans une pièce à 22°C + 2°C.

10 Le contrôle est effectué 3 jours après l'inoculation, par comparaison visuelle de la croissance des colonies bactériennes par rapport à un témoin ne contenant pas d'inhibiteur (matière à tester).

Dans ces conditions on observe que :

- 15 - sur Erwinia amylovora (INRA : CNBP 1430)
les composés :
 - 11, 12, 15, 16, 19, 22, 23, 24, 27, à la dose de 30 mg/l
 - 13, 14, 21, à la dose de 10 mg/l,inhibent totalement la croissance de la bactérie,
- 20 - sur Xanthomonas oryzae (INRA : CNBP 1951)
les composés :
 - 27, à la dose de 30 mg/l,
 - 22, à la dose de 10 mg/l,
 - 25 - 13, 14, 16, 17, 18, 21, 24, 25, 26, 28,
à la dose de 3 mg/l,
 - 11, 12, 15, 19, 23 à la dose de 1 mg/l,inhibent totalement la croissance de la bactérie.
- 30 - sur Corynebacterium michiganense (INRA : CNBP 2108)
les composés :
 - 11, 12, 19, 27 à la dose de 10 mg/l,
 - 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 26,
à la dose de 3 mg/l,
 - 35 - 25, 28, à la dose de 1 mg/l,inhibent totalement la croissance de la bactérie.

Les exemples précédents illustrent clairement les remarquables propriétés fongicides des compositions à base des composés selon l'invention sur des familles de champignons variées comme notamment les phycomycètes tels que Plasmopora viticola, les Phytophthora et les Pythium, ou encore les Ascomycètes tels que Erysiphe sp (oidiums) ou botrytis, ou les basidiomycètes tels que Puccinia recondita ou encore les Fungi imperfecti tels que Piricularia oryzae.
Il faut noter également l'excellente action bactéricide des composés selon l'invention sur d'importantes bactéries agricoles telles que celles du type Erwinia, du type Xanthomonas et autres Corynebacterium sp.

Ils présentent enfin une bonne sélectivité vis-à-vis des cultures.

Ils s'appliquent avantageusement à des doses de 0,05 à 5 kg/ha, de préférence de 0,1 à 2 kg/ha.

Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces compositions, utilisables pour la protection des végétaux contre les maladies fongiques, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement les

composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

5 Ces doses d'emploi comme fongicides des composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la virulence des champignons et les conditions climatiques.

10 D'une manière générale des compositions contenant 0,5 à 5000 ppm de substance active conviennent bien ; ces valeurs sont indiquées pour les compositions prêtes à l'application. "Ppm" signifie "partie par million". La zone de 0,5 à 5000 ppm correspond à une zone de 5×10^{-5} % à 0,5 % (pourcentages pondéraux).

15 En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus avantageusement de 0,5 à 95 % (en poids) de substance active.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de très larges limites, allant de 20 $5 \cdot 10^{-5}$ % à 95 % (en poids).

Selon ce qui a déjà été dit les composés selon l'invention sont généralement associés à des supports et éventuellement des agents tensioactifs.

25 Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment 30 sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, 35 etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénylsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Pour leur application, les composés de formule (I) se trouvent donc généralement sous forme de compositions ; ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 1 et 80 % pour ces derniers cas).

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant

à elles, 0,01 à 20 % de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs. A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés :

	- matière active	400 g/l
	- dodécylbenzène sulfonate alcalin	24 g/l
10	- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène	16 g/l
	- cyclohexanone	200 g/l
	- solvant aromatique	q.s.p 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

15	- matière active	250 g
	- huile végétale époxydée	25 g
	- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
20	- diméthylformamide	50 g
	- xylène	575 g

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les feuilles.

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être

dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables :

	- matière active	50 %
15	- lignosulfonate de calcium (déflocculant)	5 %
	- isopropylnaphtalène sulfonate (agent mouillant anionique)	1 %
	- silice antimottante	5 %
	- kaolin (charge)	39 %

20 Poudre mouillable à 70 % :

	- matière active	700 g
	- dibutylnaphtylsulfonate de sodium	50 g
	- produit de condensation en proportions 3/2/1 d'acide naphtalène sulfonique, d'acide phénylsulfonique et de formaldéhyde	30 g
25	- kaolin	100 g
	- craie de champagne	120 g

Poudre mouillable à 40 % :

30	- matière active	400 g
	- lignosulfonate de sodium	50 g
	- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	10 g
	- silice	540 g

Poudre mouillable à 25 % :

35	- matière active	250 g
	- lignosulfonate de calcium	45 g

	- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	19 g
	- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	15 g
	- silice	195 g
5	- craie de Champagne	195 g
	- kaolin	281 g
	poudre mouillable à 25 % :	
	- matière active	250 g
	- isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol	25 g
10	- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	17 g
	- aluminosilicate de sodium	543 g
	- kieselguhr	165 g
	Poudre mouillable à 10 % :	
15	- matière active	100 g
	- mélange de sels de sodium de sulfates d'acides gras saturés	30 g
	- produit de condensation d'acide naphtalène sulfonique et de formaldéhyde	50 g
20	- kaolin	820 g

Les poudres solubles dans l'eau sont obtenues de manière usuelle en mélangeant de 20 à 95 % en poids de la matière active, de 0 à 10 % d'une charge antimottante, le reste étant constitué par un support solide hydrosoluble notamment un sel.

Voici un exemple de composition de poudre soluble :

	- matière active (composé n° 2)	70 %
	- agent mouillant anionique	0,5 %
	- silice antimottante	5 %
30	- sulfate de sodium (support solide)	24,5 %

Pour obtenir ces poudres mouillables ou solubles, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en

suspension ou en solution dans l'eau à toute concentration désirée et cette suspension est utilisable très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

5 Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions
10 peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des
15 dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiennent 0,5 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

20 Selon un exemple de composition de granulé, on utilise les constituants suivants :

- matière active	50 g
- épichlorhydrine	2,5 g
- éther de cétyle et de polyglycol	2,5 g
25 - polyéthylène glycol	35 g
- kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g.

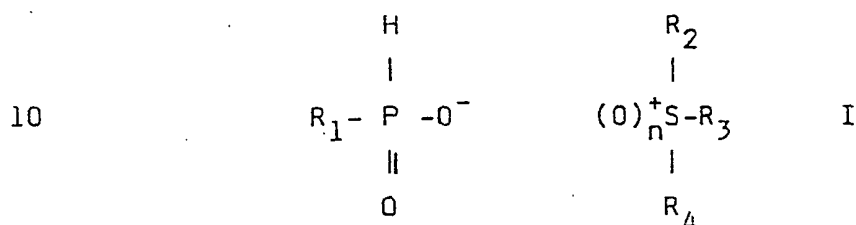
Dans ce cas particulier on mélange la matière active avec l'épichlorhydrine et on dissout avec 60 g d'acétone ; on ajoute alors le polyéthylène glycol et
30 l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la solution obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide. On utilise avantageusement un tel microgranulé pour lutter contre les champignons du sol.

Les composés de formule (I) peuvent encore être
35 utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière

active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

REVENDEICATIONS

- 5 1) Sel de dérivé organophosphoré caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle :

- 15 - R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical alcoyle inférieur contenant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe hydroxyle ou hydroxylamino, ou phényle éventuellement substitué,
- 20 un radical OR_5 , dans lequel R_5 représente un alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R_2 et R_3 , identiques ou différents, peuvent représenter un radical alcoyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, ou phényle éventuellement substitué, R_2 et R_3 pouvant en outre former ensemble un radical $-(\text{CH}_2)_m$, m en étant un nombre entier égal à 4 ou 5,
- 25 - R_4 représente un radical alcoyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué, un radical acényle contenant de 2 à 18 atomes de carbone, le radical benzyle ou phényle éventuellement substitué,
- 30 - n est un nombre entier égal à zéro ou 1.

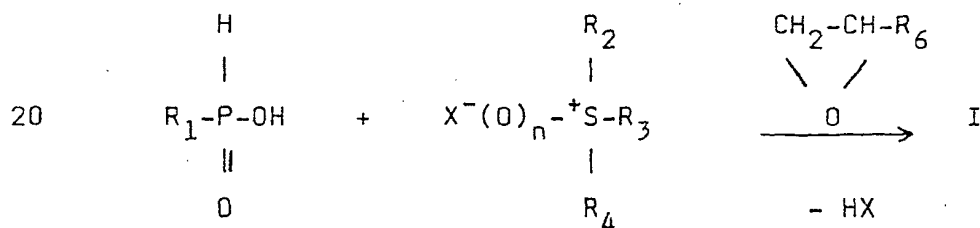
- 2) Dérivé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule, R_1 est un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou
- 35

alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou phényle, R_2 ,
et R_3 , sont chacun un radical alcoyle de 1 à 4 atomes
de carbone notamment méthyle et éthyle, et R_4 est un
radical méthyle ou un alcoyle linéaire de 12 à 16 atomes
de carbone.

3) Dérivé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
dans la formule, R_1 est un radical hydroxyle ou
alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou alcoyle de 1 à 4
atomes de carbone, et R_2 , R_3 , R_4 sont chacun un
radical méthyle.

4) Dérivé selon l'une des revendications 2 et 3,
caractérisé en ce que, dans la formule, R_1 est le
radical éthyle.

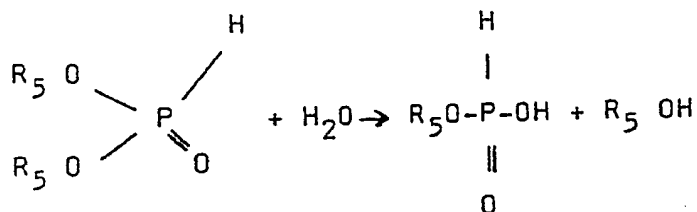
5) Procédé de préparation d'un composé selon l'une des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue,
en milieu aqueux, la réaction selon le schéma :



dans lequel :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations
qu'indiquées à la revendication 1, R_6 est un atome
d'hydrogène ou un radical méthyle, et X est un atome de
chlore, de brome ou d'iode, en présence d'un accepteur
d'hydracide.

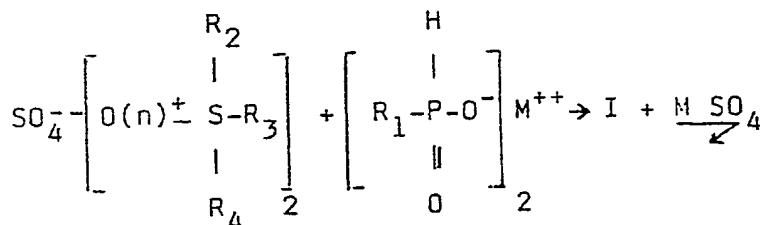
6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que,
pour les composés dans la formule desquels R_1 est le
radical OR_5 , l'ester de l'acide phosphonique est pré-
paré selon le schéma suivant :



5

- 7) Procédé de préparation de composé selon la revendication 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfate de sulfo(xo)nium sur un sel de calcium ou de baryum, selon le schéma :

10



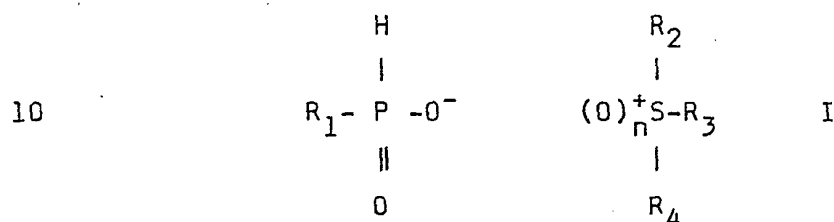
15

- 8) Compositions fongicides et/ou bactéricides à usage agricole caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme matière active, un composé selon l'une des revendications 1 à 4.
- 9) Procédé de traitement de plantes contre les maladies, caractérisé en ce qu'on applique une composition selon la revendication 8.

20

REVENDEICATIONS POUR L'AUTRICHE

- 5 1) Composition fongicide et/ou bactéricide à usage agricole caractérisée en ce qu'elle contient, comme matière active, un composé de formule :



dans laquelle :

- 15 - R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical alcoyle inférieur contenant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe hydroxyle ou hydroxylamino, ou phényle éventuellement substitué, un radical OR_5 , dans lequel R_5 représente un
 - 20 alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R_2 et R_3 , identiques ou différents, peuvent représenter un radical alcoyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, ou phényle éventuellement substitué, R_2 et R_3 pouvant en outre former ensemble
 - 25 un radical $-(\text{CH}_2)_m$, m en étant un nombre entier égal à 4 ou 5,
 - R_4 représente un radical alcoyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué, un radical acényle contenant de 2 à 18 atomes de carbone, le radical benzyle ou phényle éventuellement
 - 30 substitué,
 - n est un nombre entier égal à zéro ou 1.
- 2) Composition selon la revendication 1) caractérisée en ce que, dans la formule, R_1 est un atome d'hydrogène, un
- 35 radical hydroxyle ou alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

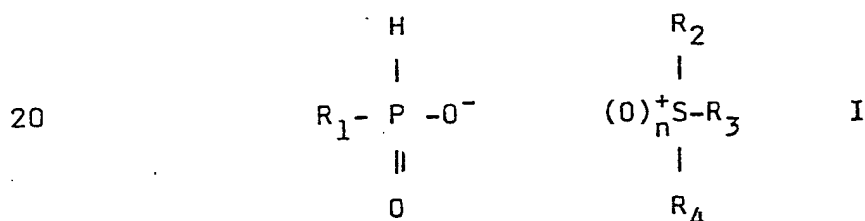
ou alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou phényle,
 R_2 , et R_3 sont chacun un radical alcoyle de 1 à 4
 atomes de carbone notamment méthyle et éthyle, et R_4
 est un radical méthyle ou un alcoyle linéaire de 12 à 16
 atomes de carbone.

3) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce
 que, dans la formule, R_1 est un radical hydroxyle ou
 alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou alcoyle de 1 à 4
 atomes de carbone, et R_2 , R_3 , R_4 sont chacun un
 radical méthyle.

4) Composition selon l'une des revendications 1 à 3,
 caractérisée en ce que, dans la formule, R_1 est le
 radical éthyle.

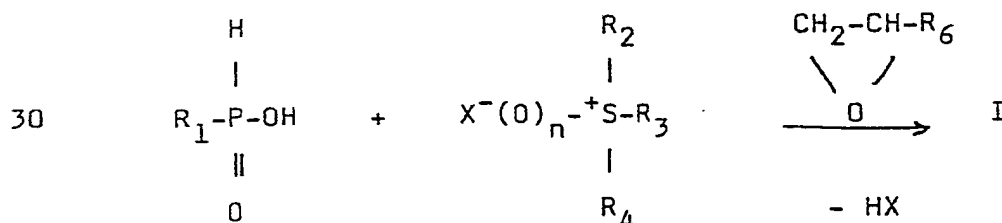
5) Procédé de traitement de plantes contre les maladies,
 caractérisé en ce qu'on applique une composition selon
 l'une des revendications 1 à 4.

6) Procédé de préparation d'un composé de formule :



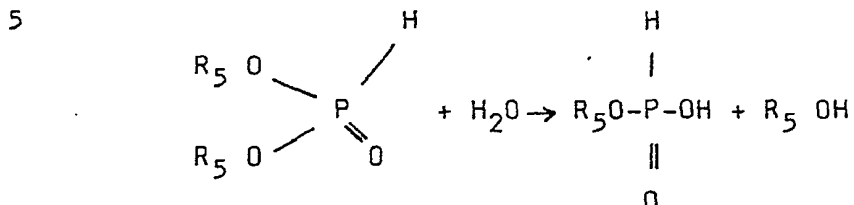
dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations
 qu'indiquées à la revendication 1, caractérisé en ce
 qu'on effectue, en milieu aqueux, la réaction selon le
 schéma :

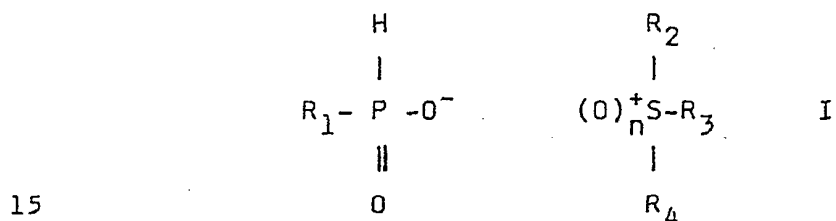


dans lequel R_6 est un atome d'hydrogène ou un radical
 méthyle, et X est un atome de chlore, de brome ou
 d'iode, en présence d'un accepteur d'hydracide.

7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour les composés dans la formule desquels R_1 est le radical OR_5 , l'ester de l'acide phosphonique est préparé selon le schéma suivant :



8) Procédé de préparation de composé de formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles indiquées à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfate de sulfo(xo)nium sur un sel de calcium ou de baryum, selon le schéma :

